

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
Année 1919-1920 *N° 6*

RECHERCHES
SUR LES
SELS DE CUIVRE
DES
ACIDES AMINO-SULFONIQUES

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le Janvier 1920

PAR

DEMARS René 

Pharmacien de Première classe.
Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. DELÉPINE, *Président.*
BÉHAL, *Professeur.*
BOUGAULT, *Agrégé.*

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23
—
1920

RECHERCHES
SUR LES
SELS DE CUIVRE
DES
ACIDES AMINO-SULFONIQUES

UNIVERSITÉ DE PARIS
ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
Année 1919-1920 *N° 6*

RECHERCHES
SUR LES
SELS DE CUIVRE
DES
ACIDES AMINO-SULFONIQUES

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)



Présentée et soutenue le Janvier 1920

PAR

DEMARS René ✠

Pharmacien de Première classe.
Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.

JURY { MM. DELÉPINE, *Président.*
BÉHAL, *Professeur.*
BOUGAULT, *Agrégé.*

PARIS
VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS
23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23
1920

Personnel de l'École Supérieure de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, *Directeur*, *, ® I.
BOURQUELOT, *Assesseur*, *, ® I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ® I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut.	
O. *, ® I.....	Botanique générale.
VILLIERS, *, ® I.....	Chimie analytique.
BOURQUELOT, Membre de l'Institut, *, ® I.....	
H. GAUTIER, *, ® I.....	Pharmacie galénique.
RADAIS, *, ® I.....	Chimie minérale.
BÉHAL, C. *, ® I.....	Cryptogamie.
PERROT, O. *, ® I.....	Chimie organique.
COUTIERE, *, ® I.....	Matière médicale.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ® I.....	Zoologie.
GRIMBERT, *, ® I.....	Physique.
LEBEAU, *, ® I.....	Chimie biologique.
DELEPINE, *, ® I.....	Pharmacie chimique.
GUERBET, ® I.....	Hydrologie et Hygiène.
	Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. *, ® I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O *, ® I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *, ® I..... Minéralogie.
MARC HONNORAT, *, ® I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT. ® I.	MM. TASSILLY, *, ® I.	MM. GORIS, *, ® I.
SOMMELET, ® I.	GUÉRIN, ® I.	LAUNOY.
DAMIENS.	LUTZ, ® I.	HERISSEY, *, ®

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, ® I.....	Chimie générale.
COUSIN, ® I.....	Chimie analytique.
SOUÈGES, ® A.....	Micrographie.
MOURLOT, ® I.....	Physique.
DEVAL, ® I.....	Microbiologie.
JAVILLIER, *, ® I.....	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des Examens pratiques : M. JAVILLIER, *, ® I.

Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, ® I.

A

Monsieur le Professeur DELÉPINE

Professeur à l'Ecole Supérieure de Pharmacie

Pharmacien des Hôpitaux

Chevalier de la Légion d'Honneur

Hommage de respect et de reconnaissance.

MEIS ET AMICIS

RECHERCHES
SUR LES
SELS DE CUIVRE
DES
ACIDES AMINO-SULFONIQUES

INTRODUCTION

On sait que les combinaisons minérales cuivriques donnent des solutions généralement bleu clair, quelquefois vertes, que l'addition d'un excès d'ammoniaque change en un beau bleu foncé désigné ordinairement sous le nom de « bleu céleste ».

Les sels solides correspondant aux solutions bleu foncé existent d'ailleurs dans la plupart des cas, et on peut les représenter par une formule générale R^2Cu, nNH^3 ; l'opinion courante a longtemps été que ces combinaisons dissoutes ou solides, étaient des sels de complexes cuprammoniques $R^2 [Cu(NH^3)_n]$ dans lesquels les cuprammoniums jouaient le rôle d'un métal bivalent.

En chimie organique, on connaît aussi des sels de cuivre bleu foncé, comme l'acétate de cuivre ammoniacal $(C^2H^3O^2)^2Cu(NH^3)^2, 2H^2O$; mais le cas le plus intéressant est sans contredit celui où la fonction

acide et la fonction azotée appartiennent à une même molécule, comme dans les amino-acides.

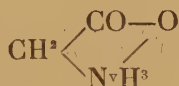
En effet, si le changement du cuivre en cuprammonium est dû à l'action de la molécule azotée ammoniacale sur le sel de cuivre, on peut concevoir que ce changement puisse s'opérer aussi par la fonction ammoniacale d'un dérivé organique sur l'autre partie de la molécule représentant le groupement fonctionnel sel de cuivre. En réalité, on a connu de semblables combinaisons bien avant d'avoir élucidé la constitution des amino-acides et d'avoir émis aucune opinion sur elles-mêmes. Il suffira de rappeler que l'une des plus simples, le glycocollate ou aminoacétate de cuivre $(\text{NH}^+\text{CH}^-\text{COO}^-)_2\text{Cu}$, fut préparé dès 1841 par Boussingault (1), peu de temps après que Braconnot eût découvert le sucre de gélatine ou glyocolle. Il fut observé très tôt qu'il suffit d'une très petite quantité de sucre de gélatine, bien que ce corps soit neutre aux réactifs colorés, pour empêcher la précipitation du sulfate de cuivre par la potasse : la liqueur prend une couleur bleue. Ce phénomène s'explique fort simplement par la combinaison de l'acide avec l'hydrate de cuivre mis en liberté par la potasse agissant sur le sulfate de cuivre ; comme la molécule considérée contient une fonction amine, celle-ci influence la coloration du sel de cuivre. Hofmeister (2) a d'ailleurs montré que le pouvoir dissolvant vis-à-vis de l'hydrate de cuivre n'est pas quelconque, mais qu'il s'exerce rigoureusement dans les proportions de deux

1. J.-B. BOUSSINGAULT : *Ann. Ch. et Phys.* [3], t. I, p. 261 ; 1841.

2. F. HOFMEISTER : *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CLXXXIX, p. 6 ; 1877.

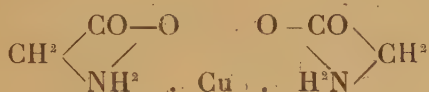
molécules d'acide-amino pour un atome de cuivre.

On a exprimé la constitution des sels de cuivre des acides-amino tels que le glycocolle, en imaginant que le cuivre y est en substitution de l'hydrogène de l'ammonium; l'acide-amino étant déjà considéré, en raison de sa neutralité comme un sel interne tel que :

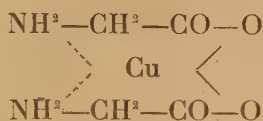


comparable à l'acétate d'ammonium: $\text{CH}^3.\text{CO.O.N}^{\vee}\text{H}^4$.

Le sel de cuivre du glycocolle ne différerait du glycocolle que parce qu'un équivalent de cuivre se substituerait à un hydrogène de l'ammonium comme dans la formule :



Le dernier mot paraît être, enfin, de considérer de semblables combinaisons comme mettant en jeu les valences supplémentaires dont nous devons la connaissance à M. A. Werner; dans ce cas, le cuivre ayant quatre places de coordination, le glycollate de cuivre serait :



Pour marquer le caractère spécial de ces combinaisons, M. Ley (1) a proposé de les désigner sous le

nom de *innere Metallcomplexesalze*, c'est-à-dire de sels métalliques complexes internes. En effet, il semble que les liaisons y soient assez solides pour que l'ionisation soit peu sensible, ce qui se traduit par un poids moléculaire presque identique à celui de la molécule formulée plus haut, et par l'absence d'un certain nombre des réactions ordinaires des sels cuivriques.

La présence simultanée de la fonction amine et de la fonction acide, imprime donc incontestablement des caractères particuliers aux sels du glycocolle. Il en est de même pour d'autres sels, comme on le verra plus loin ; mais, quand on passe au détail, la question n'est toutefois pas aussi simple que l'exposé précédent le laisserait supposer.

Relativement aux amino-acides, une question se pose : celle de la situation réciproque des fonctions amine et acide, qui, comme on le sait, peuvent être plus ou moins éloignées. Cette influence est considérable, à ce point que, des deux acides aminopropioniques :



le premier (2) ou acide β -aminé, ne donne pas de sels « bleu foncé », tandis que le second, l'acide α -aminé ou alanine, en donne. Ce dernier serait donc seul le véritable homologue du glycocolle. On a déduit de ces faits que la coloration serait due à la

1. H. LEY : *Zeitseh. für Elektrochem.*, t. X, p. 954; 1904.

2. A. CALLEGARI : *Gazetta Chimica italiana*, t. XXXVI, (II), p. 63; 1906.

formation d'un complexe à structure cyclique, comme cela se voit effectivement sur le schéma du glycolate de cuivre représenté plus haut; ce cycle ne pouvant, d'autre part, se former que lorsque le nombre des chaînons s'y prête, on conçoit que son existence dépende de la structure initiale de l'acide-amino.

Ces faits étant connus, on pouvait envisager des combinaisons organiques dont la fonction acide ne serait pas due à la présence d'un groupement carboxylé, mais d'un groupement différent. La question avait un certain sens. Ainsi, M. Delépine a montré que les thiosulfocarbamates dérivés, soit de l'ammoniac, soit des amines primaires, soit des amines secondaires, tels que :



avaient des caractères tels qu'on doit les considérer comme des complexes internes parfaits (1). Les mêmes caractères doivent certainement être reconnus aux salicylimides dont la constitution a été, de la part de M. Delépine également (2), l'objet d'une interprétation rationnelle, comme par exemple :



au lieu de :

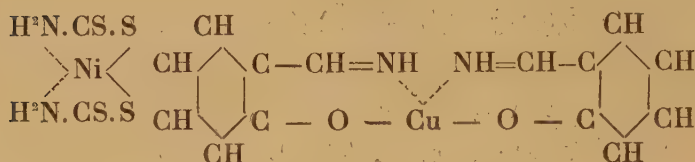


anciennement adopté. Or, si l'on suppose dans ces combinaisons une chaîne fermée, grâce au jeu des

1. M. DELÉPINE : *Bull. Soc. chim.*, [4], t. III, p. 643; 1908.

2. M. DELÉPINE : *Bull. Soc. chim.*, [3], t. XXI, p. 943; 1899.

valences secondaires entre le métal et l'azote, on aura des schémas tels que les suivants :



On voit ainsi que l'on a des chaînes fermées à 4 et 6 maillons, tandis que dans le glycocollate de cuivre, il y en a 5. Dans le β -aminopropionate, il y aurait 6 maillons, et cependant le caractère complexe paraît faire défaut d'après Callegari. Dans ce domaine, la parole est donc encore à l'expérience, la nature de la fonction acide : ici un carboxyle, là un carboxyle bisulfuré, ailleurs un oxhydrile phénolique, paraissant devoir déterminer chacun une chaîne fermée d'ampleur différente.

C'est donc avec cette idée d'inconnu, ou à peu près, comme point de départ, que sur les conseils de M. Delépine, j'ai abordé le cas spécial où la fonction acide serait un groupement sulfonique. On a souvent fait ressortir que le SO^2 équivalait à un CO dans une chaîne carbonée ; le parallélisme méritait d'être examiné. Je dois tout de suite dire que ce travail commencé avant la guerre, n'a pu être conduit à la fin que j'eusse désirée ; il s'est d'ailleurs trouvé infiniment plus ingrat qu'il ne s'annonçait, et j'espère que cela en excusera l'imperfection.

Pour étudier l'influence réciproque des groupements amine et acide sulfonique, il eût été désirable d'avoir des combinaisons dans lesquelles il y eût eu

parallélisme avec les combinaisons carboxylées; par exemple ($R, R' =$ hydrogène, ou alcoyle, ou aryle) de comparer les combinaisons suivantes :

{ Acide sulfamique	$RR'N.SO^2.OH$
{ Acide carbamique	$RR'N.CO.OH$
{ Acides aminométhanesulfoniques	$RR'N.CH^2.SO^2.OH$
{ Acide aminoéthanoïques et homologues α -substitués	$RR'N.CH^2.CO.OH$
{ Acide β , aminoéthanesulfonique	$RR'N.CH^2.CH^2.SO^2.OH$
{ Acide β aminopropionique et homologues β -substitués	$RR'N.CH^2.CH^2.CO.OH$

Est-ce qu'on aurait des sels complexes de cuivre, et serait-ce avec des chaînes fermées ayant le même nombre de maillons que le cas des composés carboxylés ? Le plan du travail se trouve ainsi tout tracé ; on a les chapitres :

- I. — Acides aminés à fonctions contiguës ;
- II. — Acides aminés à fonctions séparées par un atome de carbone substitué ou non ;
- III. — Acides aminés à fonctions séparées par deux atomes de carbone substitués ou non.

Dans ces chapitres successifs, on rappelle d'abord ce qui est connu pour chaque catégorie d'acides aminés carboxylés, ensuite on envisage la préparation éventuelle des acides amino-sulfoniques correspondants, avec le but bien limité d'en préparer les sels de cuivre, puisque ce métal se prête le plus aisément à la caractérisation de la fonction complexe, par

l'accentuation ou la modification de la teinte qu'il subit.

La bibliographie et les singularités rencontrées au cours de ce travail seront signalées au fur et à mesure.

Avant d'aller plus loin, je prie mon Maître, M. le Professeur Delépine, de bien vouloir agréer mes sentiments de vive reconnaissance, pour la bienveillance avec laquelle il m'accueillit dans son laboratoire, les précieux encouragements et les conseils qu'il voulût bien me prodiguer.

CHAPITRE PREMIER

ACIDES AMINÉS A FONCTIONS CONTIGUES

A. — ACIDES CARBAMIQUES $RR'.CO.OH$.

Le premier terme de cette série est l'acide carbamique $NH^2.CO.OH$, inconnu à l'état libre. Mais on sait depuis longtemps préparer son sel d'ammonium par action de l'anhydride carbonique sur de l'ammoniaque à froid, suivant la réaction :



La solution aqueuse de ce sel se décompose lentement à froid, rapidement à chaud, en ammoniaque et anhydride carbonique.

Ce corps est d'ailleurs assez instable, pour que l'on n'ait pas encore décrit des dérivés métalliques. Par contre, ses éthers ou uréthanes sont bien connus. Les dérivés substitués à l'azote ne sont également connus principalement que sous forme de dérivés aminés et plus encore d'éthers.

A tout hasard, j'ai essayé de préparer le diméthylcarbamate de diméthylamine en dirigeant un courant d'anhydride carbonique, bien sec, dans de la

diméthylamine dissoute dans la benzine. Comme il n'y eût pas de précipité, je n'allai pas plus loin.

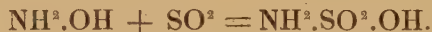
En résumé, on n'a pas encore décrit de combinaisons cuivriques de ce type amino-carboxylé, alors qu'il en existe de nombreuses dans la série amino-sulfonique.

B. — ACIDES AMINOSULFONIQUES

On connaît les trois types :



En particulier, le type non substitué a déjà fait l'objet d'observations de Callegari (1). Pour l'obtenir, cet auteur fait arriver un courant d'anhydride sulfureux dans une solution concentrée de chlorhydrate d'hydroxylamine :



Cet acide est suffisamment énergique pour qu'on en puisse préparer les sels de cuivre et de nickel par action directe sur des suspensions de carbonate.

Le sel de cuivre a deux molécules d'eau qu'il perd difficilement, et seulement à une température élevée, en se décomposant. Sa solution aqueuse est « bleu azur » et donne les réactions communes de l'ion cuivre.

Le sel de nickel a quatre molécules d'eau. Il en

1. A. CALLEGARI : *Gazetta Chimica italiana*, t. XXXVI, [II], p. 63 ; 1906.

perd trois à + 130 degrés sans se décomposer autrement.

Je n'ai pas répété ces préparations, ni entrepris celle des dérivés monosubstitués, qu'on ne connaissait pas, mais ai tenté celle des dérivés bisubstitués.

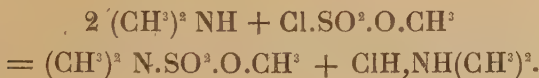
ACIDES DIALCOYLAMINOSULFONIQUES



Étant donné qu'on connaissait les chlorures des acides méthyl et éthylsulfuriques :



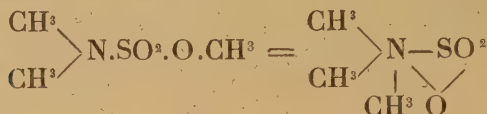
et qu'ils sont d'une préparation relativement facile, il a semblé qu'on arriverait aisément aux éthers, et partant aux sels et aux acides dialcoylaminosulfoniques en faisant réagir les chlorures en question sur des amines secondaires ; par exemple la diméthylamine et le premier chlorure auraient dû donner l'éther méthylque de l'acide diméthylaminosulfonique :



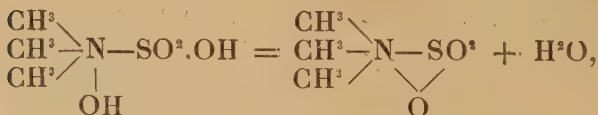
Ensuite, par une saponification en milieu alcalin, qui ne décompose guère les acides aminosulfoniques, on aurait eu les sels de ces acides.

Ce but n'a pas été atteint ; mais, par contre, il a été obtenu : avec la diméthylamine et chacun de ces chlorures d'acides ; ainsi qu'avec la dipropylamine et le premier chlorure, des corps cristallisés intéressants.

sants. En effet, le corps attendu se transforme en une sorte de bétaine, selon la réaction :

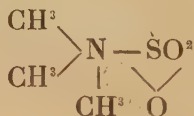


Cette opinion est basée sur la composition de ces substances solides, et leur décomposition en acide sulfurique et amine tertiaire par ébullition prolongée avec les alcalis. Si, au contraire, le corps avait la formule linéaire de l'éther, il donnerait une amine secondaire. Les corps ainsi représentés peuvent être considérés comme les anhydrides d'un acide hydroxy-trialcoylaminosulfonique :



au même titre que les bétaines sont les anhydrides des acides hydroxytrialcoylaminocarboxyliques.

ANHYDRIDE DE L'ACIDE
HYDROXYTRIMÉTHYLAMINOSULFONIQUE

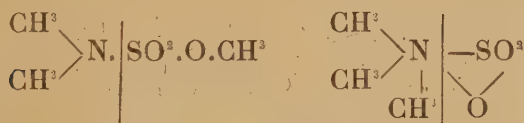


Préparation. — De la diméthylamine, diluée dans 5 à 6 fois son poids de benzine, est placée dans un matras à très long col, plongé dans un courant d'eau

froide, ou mieux refroidi au chlorure de méthyle. Le chlorure méthylsulfurique, dilué de la même manière, est ajouté avec précaution, par petites quantités, car la réaction est violente. Il se dépose au fond du matras un corps blanc, qu'après décantation de la benzine, on lave avec quelques centimètres cubes d'eau distillée, pour bien dissoudre le chlorhydrate d'amine; puis, on le reçoit sur une essoreuse, on le dessèche, et on le met à cristalliser dans l'eau bouillante.

Propriétés. — L'anhydride de l'acide hydroxytriméthylaminosulfonique se présente en belles aiguilles blanches, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'éther et la benzine. Il fond à 216°, en commençant à se décomposer.

Hydrolyse. — En hydrolysant le produit par la potasse à l'ébullition, on obtiendrait : de la diméthylamine si le corps est linéaire, de la triméthylamine s'il est fermé, et du sulfate de potassium; la scission de la molécule se produisant suivant les schémas ci-dessous :



L'amine, recueillie dans de l'acide sulfurique normal en excès, peut être dosée avec l'héliantine comme indicateur.

Mes résultats ont été les suivants :

Substance : 0 gr. 4637; Azote : 0 gr. 04713.

Trouvé % : 10,12; Calculé % : 10,16 pour C³H⁹O³NS.

L'amine ayant servi au dosage, fut ensuite redistillée, après addition de potasse, dans une solution d'acide picrique titrée convenablement : une molécule d'acide picrique s'ajoute à une molécule d'aminé. Par évaporation dans le vide et cristallisation, j'ai obtenu de belles aiguilles de picrate de triméthylamine fondant à 216°, comme l'a indiqué M. Delépine (1). Le corps préparé est donc bien dérivé de la triméthylamine.

ANHYDRIDE DE L'ACIDE
HYDROXYDIMÉTHYLÉTHYLAMINOSULFONIQUE :

De même que la diméthylamine et le chlorure méthylsulfurique, la diméthylamine et le chlorure éthylsulfurique ne donnent point l'éther (I) qu'on aurait pu prévoir, mais le corps (II), son iso-mère :



Préparation. — La diméthylamine, diluée dans cinq à six fois son volume de benzine a été placée dans un matras à long col refroidi dans un courant d'eau. Le chlorure éthylsulfurique, pareillement dilué, fut ajouté par petites portions, car la réaction est assez vive, quoique moins violente que dans la préparation précédente. En fin d'opération il est bon de vérifier la neutralité au tournesol. Cependant, il se

1. M. DELÉPINE : *Ann. Chim. et Phys.* [7], t. VIII, p. 452 ; 1896. — *Bull. Soc. chim.* [3], t. XV, p. 701 ; 1896.

sépara, au fond du matras, un produit blanc d'aspect cristallin. Après décantation des liqueurs benzéniques, ce produit fut lavé avec quelques centimètres cubes d'eau distillée pour entraîner le chlorhydrate d'amine, puis essoré rapidement.

Propriétés. — Relativement peu soluble dans l'eau froide, l'anhydride de l'acide hydroxydiméthyléthylaminosulfonique est très soluble dans l'eau bouillante, qui, par refroidissement l'abandonne en beaux cristaux blancs. Il fond à 131-133°, et ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Analyses :

Dosage de S. Substance, 0 gr. 497; SO^4Ba , 0,7375;

Dosage de N. Substance, 0 gr. 497; N, 0,0449;

Trouvé % : S, 20,40; N, 9,04;

Calculé % : S, 20,88; N, 9,15 pour $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O}^2\text{NS}$.

Afin de déterminer la nature linéaire ou fermée du corps analysé, je l'ai hydrolysé, puis j'en ai préparé le picrate suivant la méthode précédemment indiquée. Le picrate, obtenu en belles aiguilles fines, suinte à 189-190°, mais ne fond nettement qu'à 201°. Le picrate de diméthylamine fond à 155-156° d'après M. Delépine (1) ; le picrate de diméthyléthylamine a été préparé par Kohn et Morgenstern (2) ; ces auteurs accusent un point de fusion de 193-194°.

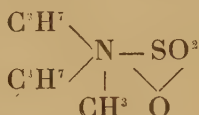
L'action du chlorure méthylsulfurique, sur une amine plus élevée, telle que la dipropylamine, ne m'a pas davantage donné l'éther à chaîne ouverte,

1. M. DELÉPINE : *Ann. Chim. et Physiq.* [7], t. VIII, p. 457 ; 1896.

2. M. KOHN et O. MORGENSTERN : *Monats. für Chemie*, t. XXVIII, p. 479 ; 1907.

mais comme dans les deux essais précédents, la bétaine prévue.

ANHYDRIDE DE L'ACIDE
HYDROXYMÉTHYLDIPROPYLAMINOSULFONIQUE:



Préparation. — Le chlorure méthylsulfurique étendu de quatre fois son volume d'éther anhydre a été versé goutte à goutte, par un entonnoir à robinet, dans de la dipropylamine étendue de même et placée dans un matras à long col plongé dans un courant d'eau froide. La réaction est vive. Le chlorhydrate d'amine ainsi qu'un peu d'anhydride de l'acide hydroxyméthyldipropylaminosulfonique se séparent. J'ajoutai un peu d'eau pour dissoudre le chlorhydrate d'amine, puis je décantai la liqueur éthérée. J'épuisai ensuite à trois reprises la solution aqueuse avec de l'éther. Les solutions éthérées furent mises à évaporer ; le résidu repris par l'eau bouillante donna de beaux cristaux blancs.

Propriétés. — Ce corps se présente sous forme de beaux cristaux blancs, légers, peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante et l'éther, fondant à 120-121°. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Analyses :

Dosage de S. Substance, 0 gr. 1965 ; SO^2Ba , 0.2120 ;
Dosage de N. Substance, 0 gr. 2210 ; N, 0.0154 ;
Trouvé % : S, 14,82 ; N, 6,96 ;
Calculé % : S, 16,41 ; N, 7.13 pour $\text{C}^1\text{H}^{17}\text{O}^2\text{NS}$.

La méthode précédente n'ayant pas atteint son but, je préparai les dialcoylaminosulfonates par une des méthodes connues.

DIMÉTHYLAMINOSULFONATES DE Ba, DE Ni, DE Cu

La préparation de ces sels est subordonnée à celle de l'acide. Je me le suis procuré par la méthode de Behrend (1), qui consiste à traiter un chlorhydrate d'amine secondaire par du chlorure de sulfuryle. J'en ai ensuite fait le sel de baryum, puis les sels de nickel et de cuivre.

ACIDE DIMÉTHYLAMINOSULFONIQUE :



On dessèche du chlorhydrate de diméthylamine, au bain de sable, dans un ballon raccordé à la trompe à eau. Le produit est alors exactement pesé, et on ajoute rapidement pour une molécule, un peu plus de une molécule et demie de chlorure de sulfuryle ; puis on relie le ballon à un réfrigérant. La réaction, nulle à froid, a lieu au bain-marie : le contenu du ballon se liquéfie et de l'acide chlorhydrique se dégage suivant l'équation :

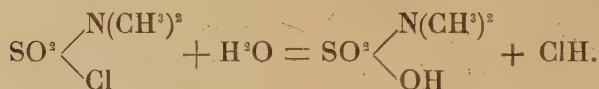


Ce dégagement terminé, ce qui demande environ quatre heures, on laisse refroidir. Du chlorhydrate d'amine non décomposé se sépare. Le tout est jeté dans l'eau froide : le chlorhydrate d'amine s'y dis-

1. R. BEHREND : *Lieb. Ann.*, t. 222, p. 131 ; 1883.

sout, et le chlorure d'acide se sépare sous forme d'une huile pesante. On ajoute de l'éther en quantité telle que, dissolvant cette huile, il remonte à la surface de l'eau. Cette couche éthérée, décantée, est lavée successivement à l'eau distillée, au carbonate de sodium, très étendu, jusqu'à neutralisation, et finalement à l'eau distillée. On dessèche l'huile sur du chlorure de calcium et on évapore dans le vide. Le résidu, qui est le chlorure diméthylaminosulfonique, a l'aspect d'une huile jaune. Par distillation dans le vide, il passe à 124°, sous 750 millimètres, sensiblement incolore, présente une odeur piquante, provoque le larmolement et une sensation de brûlure aux yeux.

La décomposition de ce corps, par l'eau, donne l'acide désiré, suivant l'équation :



Cette réaction étant très lente à froid, il convient d'opérer au bain-marie bouillant, et d'agiter de temps à autre pour aider à la saponification. On termine par une évaporation à sec pour chasser tout l'acide chlorhydrique formé. On peut faire une cristallisation dans l'alcool qui dissout l'acide beaucoup plus à chaud qu'à froid.

DIMÉTHYLAMINOSULFONATE DE BARYUM :



L'acide diméthylaminosulfonique décompose le carbonate de baryum. Au cours de la préparation

qui vient d'être décrite, il s'est fait un peu d'acide sulfurique. D'autre part, le peu de bicarbonate de baryum qui se forme, doit être transformé en carbonate neutre. Pour ces deux raisons, on ajoute un peu plus de carbonate de baryum que n'en comporte la théorie, puis on porte au bain-marie bouillant pendant une heure. Le liquide filtré, qui ne doit plus précipiter par addition de chlorure de baryum est placé dans le vide sulfurique. Par cristallisation, on obtient le diméthylaminosulfonate de baryum, en beaux cristaux blancs, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, décrit par Behrend.

DIMÉTHYLAMINOSULFONATE DE NICKEL :



J'ai obtenu ce sel par double décomposition entre une solution du sel de baryum correspondant, ci-dessus décrit, et une solution de sulfate de nickel, suivant la réaction :



L'opération fut conduite à froid. La liqueur, d'un beau vert émeraude, séparée par filtration du sulfate de baryum, fut mise à cristalliser dans le vide sulfurique.

Propriétés. — Le diméthylaminosulfonate de nickel se présente en cristaux « vert-bleu », très solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, fondant à 128-129°.

Analyses. — J'ai dosé l'eau et le nickel.

L'eau a été déterminée par la perte de poids à 100° . 0 gr. 406 de sel ont perdu 0,089, soit 21,92 %, alors que le calcul, pour un sel à cinq molécules exige 22,67 %.

Le nickel a été dosé à l'état de sulfate.

Pour tous les dosages pondéraux, où elle trouvait son application, j'ai employé avec la plus grande satisfaction la technique suivante qui évite, dans les évaporations à feu nu et calcinations, toute perte de substance par projection. On place sur le support du bec Bunsen une toile métallique, et au-dessus de celle-ci, un triangle en terre de pipe destiné à recevoir la capsule dans laquelle on opère, qui se trouve ainsi surélevée de quelques millimètres. Dans ces conditions, la toile métallique répartit uniformément une chaleur rayonnante sur le fond de la capsule. L'attaque et l'évaporation doivent toujours être menées à flamme très basse, puis, lorsque le gâteau paraît sensiblement sec, on augmente graduellement la flamme tout en veillant à ce qu'elle ne vienne, en aucun cas, lécher la capsule.

Pour doser le nickel dans le diméthylaminosulfonate de nickel, j'employai le sel anhydre précédemment desséché à l'étuve à $+ 100^{\circ}$, qui m'avait servi au dosage de l'eau. Je le plaçai donc dans une capsule de platine que je recouvris d'un verre de montre. Soulevant légèrement celui-ci d'un côté, j'introduisis rapidement trois à quatre centimètres cubes d'acide nitrique, puis installai le tout suivant le dispositif ci-dessus décrit. Il se produit, en effet, avec certains corps, quelques projections au début d'une attaque par l'acide nitrique : ces particules seraient ainsi d'abord retenues par le verre de montre, puis

bientôt entraînées par la condensation des vapeurs, elles retomberaient dans la capsule. Après l'attaque du début, on retire le verre de montre et on termine l'évaporation comme il est dit plus haut. Pour parachever la destruction de la matière organique, on calcine la substance à feu nu. Après refroidissement, on la reprend par quelques gouttes d'eau aiguisée d'acide sulfurique, de manière à bien la transformer en sulfate métallique, puis on termine l'évaporation et la dessiccation comme précédemment. Le sulfate de nickel obtenu est d'un beau jaune ; on le pèse après refroidissement.

Mes résultats ont été les suivants :

Substance, 0 gr. 317; SO^4Ni , 0,158.

Trouvé % : Ni, 18.90;

Calculé % : Ni, 19.12 pour $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^6\text{N}^2\text{S}^2\text{Ni}$.

DIMÉTHYLAMINOSULFONATE DE CUIVRE :



J'ai tenté la préparation de ce corps par double décomposition entre une solution de diméthylaminosulfonate de baryum et une solution de sulfate de cuivre suivant l'équation :



Bien que j'aie strictement mis en œuvre les quantités de sels exactement calculées, le précipité de sulfate de baryum resta coloré, indice que tout l'hydrate de cuivre n'avait pas été dissous. La liqueur séparée du précipité était d'un beau bleu

azur pâle. Abandonnée dans le vide sulfurique, elle donna des cristaux « bleu pâle », excessivement solubles.

J'y ai dosé l'eau et le cuivre : l'eau, par dessiccation prolongée dans le vide ; le cuivre à l'état de sulfate sur la substance anhydre.

I. — 0 gr. 474 ont perdu 0,078 soit 16,45 %.

II. — 0 gr. 401 de sel anhydre ont fourni 0,1485 de sulfate de cuivre correspondant à 0,0591 de sulfate de cuivre, soit 14,75 %.

Ces chiffres correspondent à peu près à la formule :



Elle exigerait en effet : 17,12 % d'eau dans le sel hydraté et 14,60 % de cuivre dans le sel déshydraté.

Le fait important à noter est que, ni le sel de nickel, ni le sel de cuivre n'ont le caractère de sels complexes.

CHAPITRE II

ACIDES AMINÉS A FONCTIONS SÉPARÉES PAR UN ATOME DE CARBONE SUBSTITUÉ OU NON

A. — ACIDES α -AMINO-CARBOXYLÉS $RR'N.CH^2CO.OH$.

Le premier terme de cette série est le GLYCOCOLLE ou acide amino-acétique $NH^2.CH^2.CO.OH$, découvert par Braconnot (1) qui le prépara par action de l'acide sulfurique concentré sur de la colle forte du commerce réduite en poudre. Quelques années plus tard, Boussingault (2), confirmant cette expérience, obtint le glycocollate de cuivre en faisant bouillir une dissolution de sucre de gélatine avec de l'oxyde de cuivre. La liqueur prend une teinte d'un beau bleu azur, et fournit des cristaux bleu foncé par concentration.

Les deux dérivés monosubstitués supérieurs : le MÉTHYL et l'ÉTHYLGLYCOCOLLE donnent des sels de cuivre de couleur également « bleu foncé ».

Ces trois sels ont été de la part de Curtius et Schultz (3) l'objet d'investigations intéressantes. Ils

1. H. BRACONNOT : *An. Chim. et Phys.*, [2], t. XIII, p. 113; 1820.

2. J. B. BOUSSINGAULT : *An. Chim. et Phys.*, [3], t. I, p. 257; 1841.

3. TH. CURTIUS et H. SCHULTZ : *D. Ch. G*, t. XXIII, p. 3041; 1890.

ont montré que le glycocolate de cuivre, dissous dans l'eau, se comportait comme une combinaison non dissociée, le poids moléculaire correspondant à celui de la formule entière; d'où il est tentant de conclure que la complexité a pour résultat de lier intimement tous les atomes de la molécule. Mais cette conclusion a son revers : les mêmes auteurs ayant soumis également à la cryoscopie les sels de cuivre des méthyl et éthyglycocolle soit :



n'ont eu que la moitié du poids moléculaire calculé.

L'ALANINE ou acide α -aminopropionique :



fut découverte par Strecker (1) qui la présenta comme un homologue supérieur du glycocolle. Cet auteur en prépara le sel de cuivre par action directe de l'acide sur de l'oxyde de cuivre à l'ébullition, et décrivit les cristaux d'alaninate de cuivre comme colorés en « bleu foncé », et apparaissant au microscope sous forme de tables à six pans un peu allongés ou de prismes rhomboïdaux.

Parmi les termes plus élevés de cette série, il est intéressant de citer l'ACIDE AMINOCAPROIQUE :



Lyle, Curtmann et Marschall (2), présentent, en effet, cet acide, comme un réactif très sensible du

1. A. STRECKER : *An. d. Chem. und Pharm.*, t. LXXV, p. 27; 1850.

2. W.-G. LYLE; L.-J. CURTMANN et J.-T. MARSCHALL : *Am. Chem. Soc.*, t. XXXVII, p. 1471; 1915.

cuivre. On obtiendrait un précipité « gris bleu » soluble à 1 : 100.000° dans l'eau à 18°, et on pourrait déceler 0 milligram. 004 de cuivre en milieu neutre ou acétique. Le sel de zinc serait presque aussi peu soluble.

La couleur des sels de cuivre des acides aminocarboxylés, de bleu foncé dans la série grasse, devient verte dans la série cyclique. C'est ainsi que le PHÉNYLGLYCOCOLLATE DE CUIVRE $[C^6H^5.NH.CH^2.CO.O]^2Cu$, préparé par Schwebel (1) est en cristaux « vert foncé » qui fournissent une solution de même tonalité. Michaelson et Lippmann (2) en publiant leur découverte du phénylglycocolle avaient signalé la propriété qu'avait ce corps de dissoudre certains oxydes métalliques, tels que les oxydes d'argent ou de plomb.

B. — ACIDES α -AMINOSULFONIQUES



Le premier terme de cette série est l'acide AMINO-MÉTHANESULFONIQUE $NH^2.CH^2.SO^2.OH$, non encore décrit. J'ai tenté sa préparation en essayant de fixer le groupement amidé sur l'acide chlorométhanesulfonique obtenu lui-même en partant soit du chlorométhanesulfonate de sodium, soit du chlorométhanesulfonate de baryum.

Kolbe (3) avait déjà préparé ces corps par le processus suivant :

1. P. SCHWEBEL : *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. X, p. 2046; 1877.

2. C. MICHAELSON et E. LIPPMANN : *C. R.*, t. LXI, p. 739; 1865.

3. A. KOLBE : *An. der Chem. u. Pharm.*, t. LIV, p. 174; 1845.

A) Préparation du chlorure de trichlorométhylsulfureux $\text{CCl}_3.\text{SO}^2\text{Cl}$. — En faisant agir du chlore humide sur du sulfure de carbone, on obtient du chlorure trichlorométhylsulfureux, suivant l'équation :



C'est un corps blanc, cristallin, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, précipitable par l'eau de sa solution alcoolique.

B) Transformation du chlorure trichlorométhylsulfureux en acide trichlorométhanesulfonique :



Le chlorure trichlorométhylsulfureux, traité par l'hydrate de potassium ou de baryum d'après l'équation :



donne le dérivé métallique. Pour obtenir l'acide, on précipite le baryum par de l'acide sulfurique ; l'excès d'acide est à son tour enlevé par du carbonate de plomb, et le plomb par l'hydrogène sulfuré. L'acide trichlorométhanesulfonique est constitué par de petits prismes incolores.

c) Transformation de l'acide trichlorométhanesulfonique en acide chlorométhanesulfonique :



Cette transformation se fait par substitution de deux atomes d'hydrogène à deux atomes de chlore.

On commence la réduction en employant l'hydrogène naissant obtenu par action du zinc sur l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la solution soit saturée de sulfate de zinc. Par concentration et cristallisation, on se débarrasse d'abord de la majeure partie du sel de zinc, puis des dernières parties par ébullition de la liqueur décantée avec du carbonate de potassium. On filtre, on évapore le liquide à siccité, et la masse pulvérulente ainsi obtenue est épuisée par de l'alcool à 80°, qui évaporé à son tour, abandonne un mélange de chloro et trichlorométhanesulfonate de potassium. Ce mélange redissous dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique est soumis à l'action d'une pile de Bunsen. On interrompt l'opération lorsque le dégagement d'hydrogène s'arrête, et qu'il se dépose du zinc métallique au pôle négatif. On précipite alors par le carbonate de potassium, on filtre, on acidule la liqueur et on la soumet de nouveau à l'action du courant électrique. On répète cette opération à trois ou quatre reprises, jusqu'à ce que tout le sel soit transformé en chlorométhanesulfonate de potassium; on reconnaît que la transformation est complète lorsque le sel ne dégage plus d'acide chlorhydrique par la calcination. Pour obtenir l'acide, on traite une solution alcoolique du sel de potassium par de l'acide sulfurique; le sulfate de potassium est séparé par filtration, l'excès d'acide sulfurique éliminé ensuite par du carbonate de plomb, et le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide chlorométhanesulfonique est un liquide sirupeux, très acide, dont les sels sont très solubles, et en grande partie cristallisables.

PRÉPARATION DU CHLOROMÉTHANESULFONATE
DE SODIUM :



La méthode de Kolbe me paraissant longue et pénible, je songeai à utiliser la suivante, beaucoup plus simple, qui consiste à sulfoner directement par du sulfite de sodium, un dérivé dissymétrique du méthane, dihalogéné, tel que le chlorobromure de méthylène $\text{Cl.CH}^3.\text{Br}$. Le brôme devant partir avant le chlore, la réaction théorique envisagée peut s'écrire :

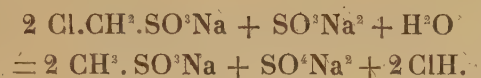


Le chlorobromure employé avait été obtenu au laboratoire par M. Delépine, le sulfite de sodium, vendu comme chimiquement pur par une maison de droguerie.

Dans un ballon d'un litre, je versai 12 gr. 95 de chlorobromure de méthylène, et 25,5 de sulfite de sodium cristallisé à 7 H^2O . dissous dans 200 centimètres cubes d'eau distillée. Le ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, fut chauffé de manière à maintenir une ébullition tranquille, jusqu'à disparition complète des gouttelettes de chlorobromure, indice de la fin de la réaction, ce qui demanda environ six heures. Puis, la liqueur, reçue dans une capsule de porcelaine, fut évaporée à sec au bain-marie. Le produit obtenu, blanc, d'un goût salé, précipitait abondamment par le nitrate d'argent. La réaction s'étant donc vraisemblablement passée suivant mes prévisions, je

tentai une séparation des corps par l'alcool à 90° à froid.

Le résidu du traitement par l'alcool, était naturellement constitué par du bromure de sodium, mais aussi par une fraction assez importante de sulfates, comme le prouva un essai au chlorure de baryum en présence d'acide chlorhydrique. Après vérification, le sulfite employé, bien que vendu comme pur, pouvait être largement incriminé. D'autre part, la réaction suivante était à envisager, le chlore y agissant comme oxydant :



Ce point a été élucidé lors de la deuxième préparation.

Les liqueurs alcooliques d'épuisement devaient contenir, avec un peu de bromure de sodium, la presque totalité du sel organique. Je les évaporai très lentement dans l'espoir d'une cristallisation fractionnée : le résultat fut complètement nul. En fin de compte, j'obtins une masse déliquescante qui pût être séchée par essorage.

Une parcelle de ce produit, dissous dans un peu d'eau distillée, donna un léger louche par le chlorure de baryum acidulé, et un précipité assez abondant par le nitrate d'argent en présence d'acide nitrique. Une autre parcelle, calcinée, puis reprise par l'eau distillée, fournit un précipité abondant avec le chlorure de baryum acidulé. Désirant connaître, approximativement, la quantité du corps organique obtenu, et les proportions respectives de ce corps et

du bromure de sodium, je dissous dans 50 centimètres cubes d'eau distillée, 1 gramme du produit essoré, et je titrai le bromure au moyen d'une solution de nitrate d'argent N/10, en présence de chromate de potasse.

Le bromure de sodium constituait 22,26 % du produit essoré. Or, dans la réaction s'accomplissant régulièrement suivant mes prévisions, le mélange intégral : chlorométhane-sulfonate de sodium et bromure de sodium contiendrait seulement 40,29 % de bromure de sodium.

$$\begin{array}{rcl} \text{Cl.CH}^3.\text{SO}^3\text{Na} + \text{NaBr} & = & 255,586 \\ \text{NaBr} & = & 103 \\ \text{Cl.CH}^3.\text{SO}^3\text{Na} & = & 152,586 \end{array} \quad \frac{103}{255,586} = 40,29\%$$

Les épuisements à l'alcool constituent donc un mauvais procédé de séparation.

Je songéai alors à l'emploi du carbonate d'argent dans l'espoir d'éliminer plus aisément le bromure de sodium. La réaction envisagée peut s'écrire :



Le produit redissous dans un peu d'eau distillée, fut trituré avec du carbonate d'argent en quantité légèrement supérieure à celle indiquée par la théorie, et le bromure d'argent éliminé par filtration. La liqueur ne précipitant plus par le nitrate d'argent acidulé, on l'évapora à sec au bain-marie ; le mélange obtenu ne devait plus alors être constitué que par du carbonate de sodium et du chlorométhanesulfonate de sodium. Curieux de constater la présence de ce dernier corps, je calcinaï dans un tube à essai une parcelle dudit mélange, puis reprenant le résidu par de l'eau distillée, je constatai qu'il donnait très nette-

ment les réactions des chlorures et des sulfates. Une autre parcelle du mélange, dissoute dans l'eau distillée, dégageait abondamment de l'anhydride carbonique par addition d'acide. La séparation du carbonate de sodium et du chlorométhanesulfonate de sodium se fit facilement par l'alcool à 95° bouillant, et parut complète après cinq épuisements.

Dans une deuxième préparation, pour laquelle j'ai profité des expériences précédentes, j'ai employé le même chlorobromure de méthylène et le même sulfite de sodium. Avant tout, il me parut indispensable d'examiner le sulfite. Par l'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum, j'obtins un précipité extrêmement abondant, et le titrage à l'iode N/10 me montra que ce produit vendu comme pur, contenait seulement 88,20 % de $\text{SO}_3\text{Na}^+ + 7 \text{H}_2\text{O}$.

Désirant mettre en action des quantités de corps respectivement connues, j'ai fait une solution concentrée de sulfite de sodium, et après titrage à l'iode, j'en versai la quantité exactement nécessaire sur le chlorobromure de méthylène, placé lui-même dans un matras. Puis le matras, fermé à la lampe, enveloppé d'un linge, fut placé au bain-marie chauffé graduellement jusqu'à ébullition soutenue : la réaction demande six à huit heures à se parfaire.

Je résolus, à ce moment, d'élucider ce point resté en suspens lors de la première préparation : les sulfates préexistants dans le sulfite de sodium, s'accroissent-ils au cours de l'opération, ou au contraire se maintiennent-ils stationnaires ? Leur dosage à l'état de sulfate de baryum, suivant la méthode ordinaire, fournit les résultats suivants :

100 c. c. de la solution employée contenaient :

Avant la réaction : 1,615 de SO^4Ba .

Après la réaction : 1,955 de SO^4Ba .

Dans ces conditions, il ne semble pas y avoir lieu de retenir la réaction d'oxydation précédemment envisagée.

La totalité de la liqueur subit alors le traitement au carbonate d'argent précédemment exposé. Il est à noter que ce corps n'est pas complètement insoluble, et qu'au cours de l'opération, il s'en incorpora une partie assez appréciable, dont il est d'ailleurs aisé de se débarrasser par un courant d'hydrogène sulfuré. Sur le point d'entreprendre l'évaporation de la liqueur ainsi traitée, je songeai à transformer en sulfate, le carbonate de sodium, dans la crainte que ce dernier corps n'attaquât plus ou moins, en fin d'opération, le chlorométhanesulfonate de sodium auquel il était encore mélangé. Cette transformation se fit simplement par addition d'acide sulfurique normal, en quantité strictement calculée, après titrage alcalimétrique sur une partie aliquote, suivant l'équation :



On évapora alors à siccité, et on termina par l'épuisement de la masse à l'alcool à 95° bouillant, qui laissa en résidu le sulfate de sodium.

Propriétés. — L'évaporation de ces liqueurs alcooliques abandonne le chlorométhanesulfonate de sodium comme un corps blanc, spongieux, hygroscopique, très léger, excessivement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool plus à chaud qu'à froid, ce qui permet de l'obtenir en beaux cristaux blancs, à re-

flets nacrés, fondant à 259° au bloc de Maquenne.

Analyses. — Le produit étant hydraté on y a dosé l'eau ; 0 gr. 4960 ont perdu dans le vide 0 gr. 0540 soit 10,88 % alors que la formule d'un monohydrate $\text{Cl}.\text{CH}^3\text{SO}^3\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$ en contient 10,58. Les analyses suivantes ont été faites sur le sel desséché.

Dosage du sodium. — Le dosage du sodium se fait à l'état de SO^4Na^3 anhydre : la substance, placée dans une capsule de platine est arrosée de quelques gouttes d'acide sulfurique, puis calcinée jusqu'à cendres bien blanches.

Dosage du chlore et du soufre. — La prise d'essai, intimement mélangée au mortier avec cinq à six fois son poids de carbonate et de nitrate de sodium fondu, est versée dans une capsule de platine. Le rinçage du mortier est soigneusement opéré, à trois reprises, avec un peu du mélange oxydant qu'on verse ensuite dans la capsule.

Il convient de commencer l'attaque à petite flamme, et par les bords de la capsule, de manière à éviter toute projection. Le feu est augmenté graduellement jusqu'à fusion complète de la masse. Après refroidissement, on reprend par l'eau distillée, et on amène à volume connu. Sur une moitié, on dose le chlore à l'état de ClAg , sur l'autre le soufre à l'état de SO^4Ba , suivant le processus habituel.

Résultats :

Dosage de Cl. Substance, 0 gr. 5100 ; ClAg , 0.4735.

Dosage de S. Substance, 0 gr. 6400 ; SO^4Ba , 0.9800.

Dosage de Na. Substance, 0 gr. 5250 ; SO^4Na^3 , 0,2425.

Trouvé % : Cl, 22,95 ; S, 21,10 ; Na, 14,97.

Calculé % : Cl, 23,25 ; S, 21. ; Na, 15,10 pour $\text{CH}^3\text{O}^3\text{ClSNa}$.

Le chlorométhanesulfonate de sodium, cristallisé de l'alcool répond donc à la formule $\text{Cl}.\text{CH}^3\text{SO}^3\text{Na} + \text{H}^2\text{O}$.

Ayant mené à bonne fin la préparation de ce corps par ma méthode, je fus tenté d'en chercher une tout aussi simple pour l'obtention du sel de baryum correspondant.

CHLOROMÉTHANESULFONATE DE BARYUM:



Cette méthode comporte les opérations suivantes

- a) Préparation du chlorosulfocyanate de méthylène ;
- b) Transformation du chlorosulfocyanate en acide chlorométhanesulfonique ;
- c) Séparation, par leurs sels de baryum, de l'acide chlorométhanesulfonique et de l'acide sulfurique formé accessoirement au cours de la réaction.

A) Préparation du chlorosulfocyanate de méthylène $\text{Cl}.\text{CH}^3\text{S}.\text{CN}$. — M. Delépine m'a donné les renseignements suivants sur ce corps qui n'était pas connu, et qu'il a préparé à l'occasion de ses recherches pour le Matériel chimique de guerre.

« On l'obtient avec un assez bon rendement en faisant réagir à reflux pendant trois heures, du chlorobromure de méthylène sur du sulfocyanate de potassium, en trois fois son poids d'alcool à 95°. Lorsqu'on chasse l'alcool, une certaine portion de chlorosulfocyanate distille en même temps, d'où la nécessité de rectifier cet alcool pour récupérer le produit entraîné ; on précipite celui-ci par l'eau dans le liquide alcoolique résiduel et épuise à l'éther. Avec

le bromure alcalin, resté dans le ballon, se trouve le chlorosulfocyanate, mêlé de disulfocyanate de méthylène qui se forme toujours assez abondamment ; on ajoute de l'eau et reprend par l'éther qui enlève tout le chlorosulfocyanate et un peu de disulfocyanate. Les solutions éthérées sont distillées séparément dans le vide : à 95° sous 40 millimètres passe le chlorosulfocyanate.

« C'est un liquide incolore, à odeur vive, bouillant à 185° sous la pression ordinaire, de densité 1,37 à 15° ; peu soluble dans l'eau, miscible aux solvants organiques. »

B) Transformation du chlorosulfocyanate de méthylène en acide chlorométhanesulfonique $\text{Cl} \cdot \text{CH}^3 \text{SO}^3 \text{H}$.

— 20 grammes de chlorosulfocyanate de méthylène sont placés dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant ascendant à courant d'eau froide. La jointure du ballon et du réfrigérant est assurée par un bouchon de liège très fortement paraffiné : le tout placé au bain-marie et sous une hotte à fort tirage. A l'aide d'une pipette, on laisse couler, par le tube à dégagement du réfrigérant, deux ou trois centimètres cubes d'acide nitrique fumant, puis on attend que le liquide soit porté à une température voisine de 95°. La réaction s'ammorce, se manifestant par un bouillonnement assez vif du liquide et un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. On continue alors les affusions d'acide nitrique fumant, mais avec précaution, par fractions de quelques gouttes à un demi-centimètre cube au maximum.

Lorsque la réaction paraît terminée, ce qui demande cinq à six heures, on laisse refroidir. Le produit doit

donner une solution limpide avec l'eau. On le transvase dans une capsule, et on l'évapore, au bain-marie, en consistance d'huile. On reprend par l'eau, distillée à deux ou trois reprises, évaporant chaque fois, pour bien éliminer les dernières traces d'acide nitrique. Malheureusement, ces opérations libèrent continuellement un peu d'acide sulfurique.

L'acide chlorométhanesulfonique impur se présente comme une huile sensiblement incolore et inodore, miscible à l'eau en toutes proportions.

c) Séparation par leurs sels de baryum de l'acide chlorométhanesulfonique et de l'acide sulfurique formé accessoirement au cours de la réaction. — On parfait cette séparation en un seul temps en neutralisant largement, à chaud, la liqueur, par un excès de carbonate de baryum. Après une demi-heure de contact, on filtre. La concentration des liqueurs ne doit plus se faire à chaud, car il se reformerait de nouvelles quantités importantes d'acide sulfurique, comme l'expérience me l'a démontré. Cette concentration se fait à froid, dans le vide sulfurique.

Par cristallisation, on obtient un sel blanc, brillant, très soluble dans l'eau, précipitant directement par l'acide sulfurique, et après calcination, par le nitrate d'argent et l'acide nitrique.

Analyses. — Le baryum a été dosé à l'état de SO^4Ba ; le soufre à l'état de SO^4Ba ; le chlore à l'état de ClAg , suivant les méthodes décrites à propos de l'analyse du sel de sodium correspondant.

L'eau a été déterminée par perte de poids dans le vide. 1 gr. 8845 perdit dans le vide 0.094, soit 4,98 % ;

la formule d'un monohydrate $[\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{SO}^3]^2 \text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$ exigerait 4,34 %.

Résultats :

Dosage de Cl. Substance, 0 gr. 6050; ClAg, 0.4350.

Dosage de S. Substance, 0 gr. 8510; SO^3Ba , 0,9975.

Dosage de Ba. Substance, 0 gr. 6400; SO^3Ba , 0.3740.

Trouvé %: Cl, 17.78; S, 16.10; Ba, 34.38.

Calculé %: Cl, 17.87; S, 16.17; Ba, 34.65 pour $\text{C}^2\text{H}^1\text{O}^6\text{Cl}^2\text{S}^2\text{Ba}$.

Ce sel correspond donc à la formule :



Étant donné que j'avais préparé avec assez de facilité le chlorométhanesulfonate de sodium et le chlorométhanesulfonate de baryum, et avec de bons rendements, tout au moins pour le premier de ces sels, je songeai que leur transformation en corps aminés ne soulèverait pas trop de difficultés.

ACIDE AMINOMÉTHANESULFONIQUE :



Mes efforts, pour obtenir cet acide aminé furent malheureusement infructueux ; je n'ai pu l'obtenir, ni aucun de ses sels. Voici quelques types des essais tentés.

Un gramme de chlorométhanesulfonate de sodium fut dissous dans 10 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée, puis introduit dans un matras ensuite scellé à la lampe et placé au bain-marie. La réaction envisagée peut s'écrire :



le dosage du chlore permet d'en suivre la marche. Après quinze heures de chauffe, le matras fut ouvert :

il n'y avait débloquées que des traces de chlore.

J'entrepris une nouvelle expérience en tubes scellés placés au bain d'huile de Berthelot. Je chauffai vingt heures à 123-130°. Après refroidissement, j'ouvris les trois tubes mis en œuvre et y dosai le chlore. Mes résultats furent :

Trouvé : 5,31 %

Calculé : 23,25 %

Il y avait progrès notable, mais on était encore loin de compte. Pensant que l'acide chlorométhanesulfonique se laisserait plus facilement transformer que son sel sodique, je le préparai de la manière suivante :

10 grammes de chlorométhanesulfonate de sodium sont dissous dans 400 centimètres cubes d'alcool à 95°. On ajoute suivant l'équation :



un léger excès d'acide sulfurique titré, mais concentré, de manière à ne pas abaisser sensiblement le degré de l'alcool. Par filtration, on sépare le sulfate de sodium précipité, puis on neutralise exactement l'excès d'acide par de l'ammoniaque concentrée : le sulfate d'ammoniaque, précipité à son tour est séparé, et l'alcool enlevé par distillation dans le vide.

L'acide chlorométhanesulfonique, aussitôt dissous dans de l'ammoniaque en excès, fut placé, en tubes scellés, au bain d'huile. J'avais disposé ainsi six tubes, ce qui m'a permis de suivre la marche de l'opération.

				Chlore débloquent (en Cl)
8 jours de chauffe à 120° donnèrent :			8,45 %	} Calculé
3 — — 150° —			15,20 —	
6 — — 150° —			20,00 —	
9 — — 150° —			26,00 —	

La transformation paraissant complète, les tubes furent ouverts, leur contenu évaporé, au bain-marie, de manière à chasser l'ammoniaque en excès, et le résidu repris par l'eau distillée.

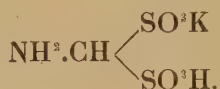
Cette nouvelle liqueur donnait naturellement les réactions des chlorures, mais aussi, bien plus que je ne l'eusse désiré, celle des sulfates. Je commençai par éliminer ceux-ci avec de l'eau de baryte saturée, en quantité calculée strictement après dosage pondéral de l'acide sulfurique. J'éliminai ensuite les chlorures au moyen du carbonate d'argent; enfin, l'argent dissous lui-même, par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, vérifiée à ce moment, ne précipitait plus ni par le nitrate d'argent, ni par le chlorure de baryum en milieu acide; elle était très légèrement acide au tournesol, et par ébullition avec de la potasse, dégageait des vapeurs ammoniacales.

La concentration se fit dans le vide sulfurique, et dut être menée presque à siccité tellement le produit était soluble. A ce moment, un nouvel essai au chlorure de baryum montra que le corps désiré, et qui un instant semblait obtenu, s'était complètement abîmé et transformé en sulfates ammoniacaux ou aminés.

Je pensai être plus heureux avec un dérivé disulfoné, et pouvoir en obtenir le sel qui m'intéressait.

Je m'adressai à l'aminométhanedisulfonate acide de potassium, que je préparai suivant la méthode de Pechmann et Mank (1).

AMINOMÉTHANEDISULFONATE ACIDE DE POTASSIUM:



La préparation indiquée est la suivante : 100 grammes de cyanure de potassium à 99 %, concassés grossièrement, sont mis dans une solution de bisulfite de potassium, obtenue par le passage à refus d'un courant d'anhydride sulfureux dans une solution contenant 150 grammes d'hydrate de potassium dans 600 grammes d'eau. Le tout est alors porté au bain-marie bouillant. La solution, acide au début, devient alcaline au bout de trente à quarante minutes. On l'acidifie, petit à petit, avec de l'acide chlorhydrique, et on continue la chauffe et les affusions d'acide jusqu'à ce que la solution se maintienne définitivement acide. L'opération demande une heure et demie à deux heures. On laisse refroidir, puis on précipite le sel, peu soluble, par de l'acide chlorhydrique concentré. Après une heure de repos, onessore.

Le sel se présente sous forme de petits cristaux blanc neige, difficilement solubles dans l'eau, solubles dans les alcalis. Sa solution a une réaction acide : un titrage à la potasse N en présence de phénolphtaléine, montre qu'il se comporte comme un acide

1. H. v. PECHMANN et PH. MANK: *Ber. d. d. Chem. Gesells.*, t. XXVIII, [3], p. 2376 ; 1895.

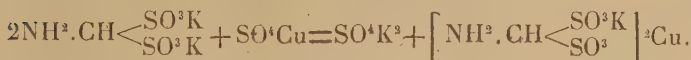
monovalent. En le faisant bouillir avec de l'eau, on le décompose en ses éléments.

AMINOMÉTHANEDISULFONATE DE POTASSIUM
ET DE CUIVRE :



Dans une première expérience, j'ai fait agir un gramme du sel acide de potassium sur une quantité calculée de bouillie d'hydrate de cuivre fraîchement préparée, et en suspension très diluée. Après une heure de contact, on filtre et on concentre dans le vide sulfurique. On obtient un fin précipité bleu, constitué par des cristaux microscopiques qui représentent bien le sel cherché, résultant de la saturation par l'hydrate de cuivre de l'hydrogène acide de l'aminométhanedisulfonate monopotassique.

Dans l'expérience suivante, j'ai dissous une molécule de sel de potassium acide, sec, dans une molécule d'hydrate de potassium en solution N/2, pour former le sel neutre $\text{NH}^3 \cdot \text{CH} (\text{SO}^3\text{K})^2$. Dans la liqueur ainsi obtenue, je versai une demi molécule de sulfate de cuivre, dissous dans cinq fois son poids d'eau distillée, dans l'espoir de voir se former le sel mixte de cuivre et de potassium par double décomposition, selon la réaction :



Il se fait instantanément un précipité bleu identique à celui obtenu plus haut. Si l'on met au lieu d'une

demi molécule, une molécule de sulfate de cuivre, il se forme un précipité qui a paru identique au précédent.

Enfin, dans une troisième expérience, en opérant avec des liqueurs extrêmement diluées, puis abandonnées à une très lente évaporation à l'air libre, j'obtins de magnifiques cristaux bleus, d'une intensité de coloration manifestement plus grande que celle du sulfate de cuivre, mais moindre que celle des glycocollates, alaninates, etc.

L'aminométhanedisulfonate de potassium et de cuivre se présente, suivant les circonstances de sa préparation, sous forme d'une poudre cristalline bleue, ou en gros cristaux. Dans les deux cas, il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme et altérable par la chaleur.

Analyses. — Le sel est anhydre. Le dosage de l'azote a été fait par la méthode de Kjehldal.

Les dosages du soufre et du cuivre se font dans une même opération, de la manière suivante. Le produit est calciné avec dix fois son poids de nitrate et de carbonate de sodium, puis repris par environ cent fois son poids d'eau distillée bouillante. Le soufre passe en solution à l'état de sulfates alcalins, et le cuivre reste sur le filtre à l'état d'oxydé.

Pour doser le potassium, on commence par détruire la matière organique par ébullition avec de l'acide nitrique. On évapore ensuite à siccité pour éliminer l'acide. Le produit repris par de l'eau distillée est soumis à un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le cuivre. Les liqueurs sont concentrées dans une capsule de platine et le résidu calciné une pre-

mière fois. Puis, comme il se trouve surtout constitué par du sulfate acide de potassium, on le transforme en sel neutre au moyen du carbonate d'ammonium, suivant la méthode ordinaire. Voici les résultats :

Dosage de N. Substance, 1 gr. 0145; N, 0,0539;
 Dosage de S. Substance, 1 gr. 0305; SO⁴Ba. 1.8200;
 Dosage de Cu. Substance, 1 gr. 0305; CuO, 0.1580;
 Dosage de K. Substance, 0 gr. 9985; SO⁴K³, 0.3340;
 Trouvé % : N, 5.31; S. 24.28; Cu, 12.24; K. 15.02.
 Calculé % : N, 5.38; S. 24.65; Cu, 12.27; K. 15.05 pour
 C²H⁶O¹²N²S⁴K²Cu.

En même temps que ce sel de cuivre, je préparai le sel de nickel.

AMINOMÉTHANEDISULFONATE DE POTASSIUM
 ET DE NICKEL :



La préparation de ce corps est calquée sur la préparation du sel de cuivre, avec cette différence, qu'il faut opérer en liqueurs concentrées. Le produit obtenu est d'un beau bleu très pâle, constitué par des cristaux microscopiques, assez peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et l'éther, solubles dans les acides et l'ammoniaque en se décomposant.

Analyses. — La prise d'essai est attaquée par l'ammoniaque, puis soumise à l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de nickel est transformé en sulfate en quel état il est pesé. La liqueur débarrassée du nickel est concentrée, le résidu calciné, et le potassium pesé à l'état de sulfate neutre, comme dans l'opération précédente.

Résultats :

Dosage de Ni. Substance, 0 gr. 7895; SO^4Ni , 0.2200 ;

Dosage de K. Substance, 0 gr. 7895; SO^4K^2 , 0.2800 ;

Trouvé % : Ni, 10.57; K, 15,92 ;

Calculé % : Ni, 11,39; K, 15,20 pour $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^{12}\text{N}^2\text{S}^4\text{K}^2\text{Ni}$.

Les résultats ne sont certainement pas parfaits, mais il n'y a pas de doute que la formule du sel de nickel ne corresponde à celle du sel de cuivre. Deux autres préparations ont donné des dosages presque identiques ; les différences légères entre le calcul et l'observation sont donc certaines ; elles expriment ce fait que la substitution du nickel au potassium n'est pas aussi parfaite que celle du cuivre, ou bien qu'un peu du sel neutre $\text{NH}^2\text{CH}(\text{SO}^3\text{K})^2$ se précipite en même temps que le sel de nickel :



Des tentatives pour obtenir les sels correspondants de cobalt et de zinc ont échoué.

CHAPITRE III

ACIDES AMINÉS A FONCTIONS SÉPARÉES PAR DEUX ATOMES DE CARBONE

A. — ACIDES AMINO-CARBOXYLÉS $RR'N.CH^2.CH^2.CO.OH.$

Le terme le plus simple de la série est la β -ALANINE ou acide β -aminoéthanoïque. Callegari (1) ayant préparé cet acide suivant la méthode de Mulder (par action prolongée de l'acide β -amidopropionique sur de l'ammoniaque aqueuse), en obtint le sel de cuivre en faisant digérer à une faible chaleur, ledit acide avec de la bouillie d'hydrate de cuivre, obtenue par précipitation à froid entre des solutions de sulfate de cuivre et d'hydrate de baryum. Le sulfate de baryum éliminé par filtration, il eût une solution « présentant toutes les propriétés d'une solution type de sel de cuivre, à savoir la couleur azur clair, et les réactions communes à ce réactif ».

Dans la série aromatique, la couleur du sel de cuivre paraît devenir verte. Ainsi, L'ANTHRANILATE DE CUIVRE, préparé pour la première fois par Hubner et Petermann (2) est constitué par de petits cristaux « vert-clair ».

1. CALLEGARI : *Gaz. Chim. ital.*, t. XXXVI, (II), p. 63; 1906.

2. H. HUBNER et A. PETERMANN : *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXLIX, p. 137; 1869.

B. — ACIDES AMINOSULFONIQUES
 $RR'N.CH^2.CH^2.SO^2.OH.$

On connaît un certain nombre de sels de la TAURINE qui est le plus simple des acides amino β -sulfoniques. C'est ainsi que Lang (1) a décrit les sels d'argent, de mercure, de plomb, de cadmium, de calcium et de sodium; mais il ne put préparer les sels de cuivre, de zinc et de magnésie. Hofmeister (2) confirma peu après l'indifférence de la taurine vis-à-vis de l'oxyde de cuivre, notant qu'elle ne dissolvait pas le précipité d'hydrate de cuivre fourni par la soude dans du sulfate de cuivre (3).

Malgré cela, étant donné que la taurine forme bien certains sels, j'ai tenu à vérifier de nouveau ce fait singulier, avec deux échantillons différents : l'un préparé par M. Delépine, l'autre acheté dans le commerce.

Premier Essai. — Une solution de taurine est agitée avec de l'oxyde de cuivre.

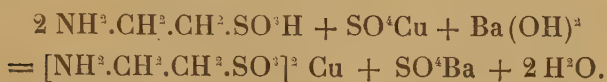
Deuxième Essai. — On fait agir une solution de taurine sur une bouillie d'hydrate de cuivre récente, obtenue en précipitant une solution de sulfate de cuivre par la quantité convenable d'eau de baryte titrée.

1. J. LANG: *Bull. soc. chim.* [2], t. XXV, p. 180; 1876.

2. F. HOFMEISTER: *An. d. Chem. u. Pharm.*, t. CLXXXIX, p. 6; 1877.

3. C'est par erreur qu'au 1^{er} supplément du dictionnaire de Wurtz, p. 1512 il est indiqué, d'après Hofmeister, que la taurine dissout l'oxyde de cuivre avec une couleur bleue.

Troisième Essai. — La taurine et le sulfate de cuivre sont dissous dans le même vase. On laisse tomber une solution de baryte titrée en quantité calculée d'après l'équation :



A froid, comme à chaud, dans aucun de ces trois essais, la taurine n'est parvenue à dissoudre l'oxyde ou l'hydrate de cuivre et de nickel.

L'indifférence totale de la taurine indique bien chez celle-ci une absence d'ions, tout au moins en présence d'oxyde de cuivre. Ce résultat est à rapprocher de l'affirmation toute récente de M. Rey-chler (1) que la taurine est un sel interne encore plus neutre et moins conducteur que la bétaine.

Il m'a alors semblé que l'on pourrait vaincre en partie cette indifférence en s'adressant non plus à la taurine, mais à un de ses dérivés : la phényltaurine. Il semblait que le groupement $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{NH}$ — serait moins basique que le groupement — NH^3 et permettrait peut-être à la fonction sulfonée d'exercer une action dissolvante. Andreasch (2) avait, en effet, déjà fait observer le contraste qu'il y avait entre l'indifférence de la taurine et les propriétés acides de la phényltaurine.

Cette recherche était d'autant plus indiquée que si la taurine ne dissout pas l'oxyde de cuivre, les acides sulfaniliques donnent des sels de cuivre, très colorés, comme si la fonction amine du noyau aro-

1. A. REYCHLER : *J. de Chimie physique*, t. XVII, p. 231; 1919.

2. R. ANDREASCH : *Monats. f. Chem.*, t. IV, p. 131; 1883.

matique n'annulait pas pleinement la fonction acide. Parmi ces acides, l'acide o-aminophénylsulfonique possède le même nombre d'atomes de carbone intercalaires que la taurine. J'ai donc entrepris la préparation de la phényltaurine.

PHÉNYLTAURINE $C^6H^5.NH.CH^2.CH^2SO^3H$. — W. James (1) prépara ce corps par l'action de l'aniline sur l'acide β -chloroéthanesulfonique $Cl.CH^2.CH^2.SO^3H$, obtenu lui-même par oxydation nitrique du β -chlorosulfo-cyanate d'éthylène $Cl.CH^2.CH^2.SCN$. M. Delépine m'a donné une certaine quantité de ce dernier corps qu'il avait préparé au cours de ses études pour le Matériel chimique de guerre.

James a indiqué le mode opératoire suivant pour la phényltaurine.

« Le sel de phénylamine de l'acide β -chloréthylsulfonique se prépare rapidement par action de l'acide sur un excès d'aniline. Cet excès est ensuite enlevé dans un courant de vapeur d'eau. Il cristallise de sa solution aqueuse en grosses aiguilles incolores, qui ne sont pas déliquescentes à l'air mais deviennent d'une jolie couleur rose.

« 20 grammes de ce sel sont chauffés en tube scellé avec 8 grammes d'aniline et un peu d'eau. La phényltaurine brute, obtenue finalement après plusieurs cristallisations de l'eau fut séchée et analysée.

« La phényltaurine est aussi aisément obtenue en chauffant le chloroéthylsulfonate d'aniline avec l'aniline, à la pression ordinaire. »

1. W. JAMES : *J. of Chem. Soc. of London*; t. XXXXVII, p. 367; 1885.

Cette description, assez sommaire, me causa pas mal de travail, et me conduisit à chercher une technique plus pratique pour l'obtention de la phényl-taurine, technique que je vais exposer.

PRÉPARATION DE L'ACIDE CHLORÉTHANESULFONIQUE :
 $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{H}.$

Je préparai l'acide chloréthanesulfonique en oxydant par l'acide nitrique fumant du chlorosulfocyanate d'éthylène. La technique suivie est identique à celle que j'ai exposé au chapitre précédent à propos de l'oxydation du chlorosulfocyanate de méthylène.

L'acide chloréthanesulfonique obtenu est de consistance visqueuse, sensiblement incolore et inodore. Il précipite assez abondamment par le chlorure de baryum et l'acide chlorhydrique. J'ai la curiosité de doser l'acide sulfurique formé :

Substance : 3 gr. 000 ; SO^4Ba , 1.235 ; SO^4H^2 , 0.524, soit pour 30 grammes d'acide chloréthanesulfonique obtenu : 5 gr. 24 de SO^4H^2 . La transformation complète en acide sulfurique des 30 grammes de chlorosulfocyanate de méthylène mis en œuvre donnerait : 24.2 de SO^4H^2 :

Substance 30. ; $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{SCN} = 121,5$; $\text{SO}^4\text{H}^2 = 98$.

L'acide sulfurique formé n'est donc que dans la proportion de $\frac{5.24}{24.2} = 21,65\%$ de la quantité qui aurait pû se produire.

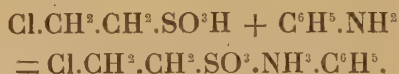
En sorte que la préparation que j'ai faite suivant la méthode de James est un mélange de :

Acide chloréthanesulfonique $\%$: 78.35

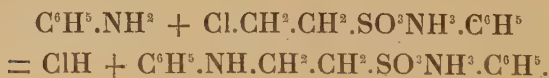
Acide sulfurique . . . $\%$: 21.65

Il me parut simple d'éliminer cet acide sulfurique par du nitrate de baryum à chaud, puis de concentrer, toujours à chaud, pour éliminer l'acide nitrique produit. Malheureusement, cette nouvelle concentration amène une nouvelle formation d'acide sulfurique qui atteint 5.00 %.

Préparation de la phényltaurine. — Un poids déterminé d'acide chloréthanesulfonique est pesé dans un petit ballon. On ajoute par petites portions la quantité voulue d'aniline pour former suivant les instructions de James le sel d'aniline :



Le produit se prend en masse et dégage une grande chaleur. Pour phénylaminer, à son tour, le côté chlore, on continue les affusions d'aniline en quantité légèrement supérieure à celle indiquée par la théorie :



La masse se liquéfie, il est inutile d'ajouter de l'eau. Le ballon, fermé d'un bouchon percé d'un trou par lequel passe un tube de verre, long d'un mètre environ, servant de condensateur, est placé au bain d'huile à 130-140° pendant six à huit heures.

On vérifie la fin de la réaction par le titrage volumétrique du chlore débloquent. Le ballon, retiré du bain d'huile, est laissé refroidir. On étend la liqueur de 10 à 12 fois son volume d'eau distillée, de manière

à précipiter l'excès d'aniline, puis après décantation on place, dans le vide sulfurique, la liqueur qui ne contiendrait plus que le mélange phényltaurine et chlorhydrate d'aniline.

Dans les cristallisoirs ainsi disposés, le sel grimpait, débordait en dehors et redescendait jusque dans le vase contenant l'acide sulfurique, où il formait une véritable gamme de couleurs. Les cristaux finalement obtenus, étaient gros, brun-noirâtre. Remis à cristalliser, ils continuaient à grimper et à colorer l'acide sulfurique, si bien qu'à chaque cristallisation, le produit diminuait à vue d'œil.

Je pensai après plusieurs essais aussi infructueux, que ces cristaux pourraient bien être le sel d'aniline de la phényltaurine ; et après en avoir recueilli et séché j'y dosai l'azote.

Substance, 0 gr. 6450 ; N, 0.0595.

Trouvé % : 9.23.

Calculé % : 6.96 pour $C^6H^5.NH.CH^2CH^2.SO^2H$.

Calculé % : 9.53 pour $C^6H^5.NH.CH^2.CH^2.SO^3NH^2.C^6H^5$.

Ayant donc bien à faire au sel d'aniline de la phényltaurine, je songeai à le dissocier en acide et aniline par entraînement à la vapeur d'eau, et l'introduisis dans le ballon d'un appareil disposé à cet effet. Petit à petit, le contenu du ballon, de jaune brun devient rouge et l'aniline distille. Lorsque l'eau passe limpide et neutre, on arrête l'entraînement. Le ballon ne doit plus contenir, à ce moment, que de la phényltaurine et du chlorhydrate d'aniline. On évapore une partie de la liqueur au bain-marie, l'autre dans le vide sulfurique.

On obtient d'abord un peu de phényltaurine en feuilles légères, soyeuses, à reflets brillants, colorées en rouge violacé. Mais presque aussitôt, le chlorhydrate d'aniline commence à précipiter, la solubilité des deux sels paraissant d'un ordre très voisin. C'est dire que cette séparation est longue, pénible et pauvre en résultats.

J'imaginai alors la méthode suivante. Le mélange de phényltaurine et de chlorhydrate d'aniline est introduit dans le ballon à entraînement de vapeur avec un excès d'hydrate de baryum. Le chlorhydrate d'aniline se trouve décomposé en aniline qui part à l'entraînement, et en acide chlorhydrique qui formera du chlorure de baryum. Quand la réaction est terminée, on se débarrasse par filtration du carbonate et de l'hydrate de baryum en excès. La liqueur ne contient donc plus qu'un mélange de chlorure et de phényltaurate de baryum. Le dosage pondéral de ce baryum, sur une partie aliquote, permet d'ajouter la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique titré, pour n'avoir plus, après filtration du sulfate de baryum, que le mélange acide chlorhydrique et phényltaurine. On porte alors au bain-marie et on évapore à sec. Pour enlever les dernières traces d'acide, au lieu de prolonger la chauffe au bain-marie, il est préférable de laver rapidement, à trois reprises, la substance avec de l'alcool à 95°, qui enlèvera l'acide chlorhydrique résiduel, sans avoir le temps de dissoudre sensiblement la phényltaurine, qu'on peut ensuite faire cristalliser dans l'eau ou dans l'alcool.

L'important est de précipiter strictement le baryum : un défaut d'acide sulfurique laisse du chlo-

rure de baryum : un excès, détruit partiellement la phényltaurine, lors de l'évaporation ultérieure au bain-marie. J'ai dosé l'azote dans la phényltaurine que j'avais obtenu par cette méthode.

Substance, 0 gr. 4820 ; N. 0.0336.

Trouvé % : 6.97 ; Calculé % : 6.96 pour $C^8H^{14}O^2NS$.

Andreasch (1) en a fait le sel de baryum, puis le sel de potassium, par double décomposition entre le sel de baryum et du sulfate de potassium ; il a constaté que le sel d'argent n'est pas stable : il y a réduction et séparation d'argent pulvérulent. On va voir que, si la phényltaurine dissout l'oxyde de cuivre, il y a aussi, malheureusement des phénomènes d'oxydation qui se produisent et rendent impossible la préparation de ce sel.

PHÉNYLTAURINATE DE CUIVRE. — J'ai cependant tenté cette préparation par les trois procédés déjà indiqués :

1° Dissolution directe d'oxyde de cuivre dans une solution de phényltaurine ;

2° Action de la phényltaurine sur une bouillie récente d'hydrate de cuivre ;

3° Mélange des solutions de phényltaurine et de sulfate de cuivre dans lequel on laisse tomber en quantité exactement calculée, l'eau de baryte titrée.

La phényltaurine dissout presque tout le cuivre théorique en donnant une solution d'une belle couleur bleu vert. Malheureusement cette coloration ne

1. R. ANDREASCH : *Monat. f. Chem.*, t. IV, p. 131 ; 1883.

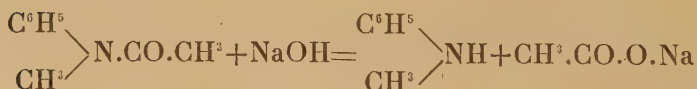
se maintient pas ; elle devient rougeâtre, puis brune : il se produit une dissociation comparable à celle signalée pour le sel d'argent.

Ces phénomènes m'ont paru attribuables à l'existence de l'hydrogène iminé du groupement C^6H^5 . $\text{N H} -$; on devrait donc pouvoir les supprimer en s'adressant à une aniline substituée. De là les essais suivants portant sur la méthyl et sur l'éthylphényltaurine.

N-MÉTHYLPHÉNYLTAURINE :



N'ayant pu me procurer de la monométhylaniline chez les marchands de produits chimiques, j'en ai préparé, en décomposant l'exalgine par un léger excès de soude. Les substances sont placées dans un ballon avec une grande quantité d'eau. La décomposition suivant l'équation :



se fait très bien. On distille alors, et la vapeur d'eau entraîne la méthylaniline que l'on décante et que l'on dessèche sur de la soude granulée.

La préparation de la méthylphényltaurine est calquée sur celle de la phényltaurine : action de l'acide chloréthanesulfonique sur la méthylphényltaurine au bain d'huile à 130° - 135° . J'y ai cependant apporté le perfectionnement suivant. Une fois la réaction ter-

minée, on verse le contenu du ballon dans un appareil à entraînement de vapeur, et on ajoute immédiatement l'hydrate de baryum, de manière à obtenir en un seul temps : le déblocage du méthylphényltaurinate de méthylaniline, la formation du chlorure de baryum et du sel de baryum de la méthylphényltaurine, l'entraînement et de la méthylaniline en excès et de celle provenant de la dissociation du chlorhydrate de méthylaniline. La fin de l'opération est également calquée sur la préparation de la phényltaurine.

Très soluble dans l'eau, la méthylphényltaurine est beaucoup plus soluble dans l'alcool à chaud qu'à froid, ce qui permet de l'obtenir en beaux cristaux légèrement violacés, fondant à 239°-240°, anhydres.

Analyses :

Dosage de N. Substance, 0 gr. 5130; N, 0.0329. //

Dosage de S. Substance, 0 gr. 7415; SO⁴Ba, 0.8075.

Trouvé % : N, 6.41; S, 14.97.

Calculé % : N, 6.51; S, 14.91 pour C⁹H¹²O³NS.

N-MÉTHYLPHÉNYLTAURINATE DE CUIVRE :



Lorsqu'on met en contact une solution de phényltaurine avec une bouillie d'hydrate de cuivre fraîchement préparée, la liqueur se colore rapidement : d'abord en bleu foncé, puis en bleu violacé, enfin en violet très intense, comme s'il se produisait une véritable décomposition. Cette liqueur filtrée et évaporée dans le vide, laissa une substance violette foncée,

extrêmement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, qui fut recueillie sur un dessiccateur. Elle est anhydre ; j'y dosai simplement le cuivre.

Substance : 0 gr. 5345 ; CuO, 0.0890.

Trouvé % : Cu, 13.30.

Calculé % : Cu, 14.98 pour $C^{10}H^{10}O^3N^2S^2Cu$.

A la suite de cet essai, je m'adressai à l'homologue supérieur de la méthylphényltaurine.

N-ETHYLPHÉNYLTAURINE :



Je préparai ce corps suivant la méthode déjà décrite par action de l'acide chloréthanesulfonique sur de l'éthylaniline achetée à la Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis. J'obtins de beaux cristaux blancs verdâtres, excessivement solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool chaud que dans l'alcool froid, ce qui permet une cristallisation. Ils sont anhydres.

Analyses :

Dosage de N. Substance, 0 gr. 5185 ; N, 0.0315.

Dosage de S. Substance, 0 gr. 4725 ; SO^4Ba , 0.4820.

Trouvé % : N, 6.08 ; S, 14.02.

Calculé % : N, 6.11 ; S, 13.98 pour $C^{10}H^{10}O^3NS$.

N-ETHYLPHÉNYLTAURINATE DE CUIVRE :



Le sel de cuivre de l'éthylphényltaurine a été préparé par action de l'acide sur de la bouillie d'hydrate

de cuivre en quantité théorique, à froid puis à une température modérée au bain-marie. Bien que j'ai prolongé le contact, tout l'hydrate de cuivre n'a pas été dissous.

Par évaporation de la liqueur filtrée qui était d'un beau vert, j'obtins de petits cristaux verts noirâtres, solubles dans l'eau et l'alcool, anhydres, dans lesquels je dosai le cuivre.

Substance, 0 gr. 2550; SO^4Cu , 0.0740.

Trouvé % : Cu, 11.29.

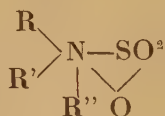
Calculé % : Cu, 12,25 pour $\text{C}^{20}\text{H}^{28}\text{O}^6\text{N}^3\text{S}^2\text{Cu}$.

Les apparences parlent donc pour l'existence de N-méthylphényltaurinate et de N-éthylphényltaurinate de cuivre ; mais les propriétés des corps obtenus, relativement dissemblables ne permettent aucune conclusion certaine. La coloration, si foncée du méthylphényltaurinate alors que l'éthyl est assez peu coloré laisse supposer que quelque matière colorante s'est formée lors de la transformation en sel de cuivre. Quoi qu'il en soit, la potasse ne précipite pas immédiatement d'oxyde de cuivre dans ce sel ; un peu d'acide chlorhydrique accentue légèrement sa teinte, un excès la fait passer au vert.

CONCLUSIONS

L'ensemble ci-dessus peut être résumé dans les propositions suivantes :

1° En cherchant à préparer les éthers du type $RR'N.SO^3.R''$, par action des chlorures d'acides alcoylsulfuriques $R''O.SO^3Cl$ sur les amines secondaires $RR'NH$, j'ai obtenu des sortes de bétaines :

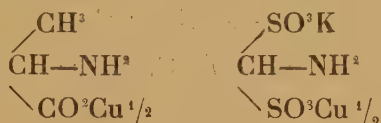


ainsi que le démontre leur décomposition par les alcalis en amine tertiaire et sulfate. On ne saurait donc atteindre les dialcoylsulfamates par cette voie.

2° J'ai obtenu les diméthylsulfamates de cuivre et de nickel par double décomposition entre les sulfates de ces métaux et le diméthylsulfamate de baryum préparé par le procédé de Behrend. Ils n'ont pas des propriétés de complexes, pas plus que les sulfamates simples de cuivre et de nickel décrits par Callegari.

3° J'ai préparé l'aminométhane disulfonate mixte de cuivre et de potassium $[NH^2.CH(SO^3K)SO^3]^2Cu$. Ce sel présente une couleur plus bleue que celle des sels de cuivre ordinaires. De même, le sel de nickel présente aussi une accentuation de sa teinte vers le

bleu. On a donc ici, comme avec les acides α -amino-carboxylés, une tendance à la formation de complexes; on remarquera que les positions respectives des fonctions amine et acide sulfonique sont les mêmes que dans ces α -amino-acides :



4° Mes tentatives pour obtenir la combinaison la plus simple des acides α -amino-sulfoniques, l'acide aminométhanesulfonique $\text{NH}^3.\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{H}$ et ses dérivés, sont restées sans succès. Mais en les exécutant, j'ai indiqué de nouveaux modes de préparation des sels de l'acide chlorométhanesulfonique moins compliqués que celui de Kolbe; j'ai obtenu l'acide $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{H}$ et son sel de baryum par oxydation du chlorosulfocyanate de méthylène $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{S}.\text{CN}$; le sel de sodium $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{SO}^3\text{Na}$ par action du chlorobromure de méthylène $\text{Cl}.\text{CH}^3.\text{Br}$ sur le sulfite de sodium. La séparation des bromures formés dans cette dernière réaction, ne réussit bien que par le traitement au carbonate d'argent.

5° Dans la série des acides β -aminosulfoniques, après avoir vérifié que la taurine était indifférente vis-à-vis de l'oxyde de cuivre, j'ai préparé la phényltaurine et ses homologues méthylé et éthylé à l'azote. En passant, j'ai montré que la préparation de la phényltaurine par le procédé de James donnait comme intermédiaire le sel d'aniline; et que l'entraînement à la vapeur préconisé par cet auteur était indispen-

sable pour la dissociation de ce dernier sel. Je n'ai eu de bons résultats pour la séparation de la phényltaurine et de ses homologues d'avec les sels halogénés présents que par l'emploi d'une méthode spéciale, combinant l'action de l'hydrate de baryum à un entraînement à la vapeur d'eau.

6° Les N-méthyl et N-éthylphényltaurine semblent donner des sels de cuivre, alors que le phényltaurinate de cuivre se détruit par oxydation. Les conclusions à tirer de ces dernières expériences ne sauraient cependant être formulées nettement.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de thèse,

DELÉPINE

Vu :
Le Directeur de l'École,
H. GAUTIER

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. POINCARÉ

MAYENNE, IMPRIMERIE CHARLES COLIN

